

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



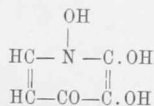
ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

**Chimica.** — *Azione dell'idrossilamina sull'etere dimetil-piron-dicarbonico.* Nota del dott. CARLO PALAZZO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Riprendendo lo studio dei derivati azotati dell'acido meconico, la costituzione di taluni dei quali rimaneva oscura, nonostante le diligenti ricerche di Ost <sup>(1)</sup>, il prof. Peratoner si è fermato nel suo ultimo lavoro principalmente all'acido ossi-piromecazonico <sup>(2)</sup>, o tetrossipiridina di Ost, ed esaminandone il comportamento chimico, studiandone la genesi dall'acido nitroso-piromecconico, di cui con una precedente ricerca aveva chiarito la natura di isonitroso-composto <sup>(3)</sup>, ha attribuito a quell'acido la costituzione



secondo la quale è da riguardarsi come un « ossipiridone » con l'azoto ossimidico nel nucleo.

Questa nuova interpretazione farebbe intravedere la possibilità di passare facilmente, e con una reazione generale, cioè per mezzo dell'idrossilamina, dai composti pironici ad N-ossi-piridoni per sostituzione dell'ossigeno del nucleo mediante il gruppo ossimidico. Però risulta dalla letteratura relativa che l'idrossilamina lascia inalterati parecchi derivati del pirone [acido chelidonico <sup>(4)</sup>, acidi comenico e piromecconico <sup>(5)</sup>, dimetil- $\gamma$ -pirone <sup>(6)</sup>] e fu questa appunto la ragione per cui, prima delle sintesi del pirone, si dubitasse della presenza del carbonile nel suo nucleo.

Ad ulteriore conferma della formula soprariferita, ho voluto tentare di preparare composti di costituzione analoga, e per ciò ho ripreso, dietro invito del prof. Peratoner, lo studio della reazione fra idrossilamina e composti

<sup>(1)</sup> Journal f. prakt. Chemie 19, 177.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, seduta del 20 aprile 1902.

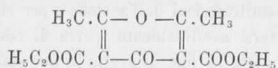
<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, seduta del 16 marzo 1902.

<sup>(4)</sup> Be 17, I, 1061.

<sup>(5)</sup> Be 17, II, 2087.

<sup>(6)</sup> A. 257, 273.

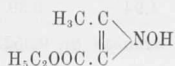
pironici, scegliendo come primo termine l'etere dimetil- piron- dicarbonico, o etere di Conrad e Gushzeit (1):



I risultati di questa ricerca, che comunico brevemente, furono del tutto inattesi.

L'etere cennato reagisce bensì con l'idrossilamina, però deve contemporaneamente subire una scissione. Infatti, come si rileva dai risultati analitici sottoriferiti, al prodotto della reazione si deve attribuire la formula  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{N}$ ; non è purtroppo altrettanto facile, almeno pel momento, assegnargli invece con tutta sicurezza una formula di struttura.

Dal suo comportamento, specialmente rispetto al permanganato, al bromo, al cloruro ferrico, al nitrato di argento, all'acido jodidrico nella determinazione di ossietile, si sarebbe indotti a preferire la formula seguente che meglio si accorda con i fatti osservati:



Tuttavia dò per ora questa costituzione con riserva e mi propongo di chiarirla con ulteriori ricerche, nelle quali spero di poter rintracciare anche gli altri prodotti che nella scissione dell'etere di Conrad e Gushzeit si devono formare contemporaneamente. Però, richiedendo la preparazione del materiale alquanto tempo, mi preme intanto di prendere data del lavoro.

Il seguente procedimento si mostrò in diverse esperienze il più soddisfacente.

L'etere di Conrad e Gushzeit in fini cristalli, o finamente polverato, si mescola con una soluzione di due molecole di idrossilamina ed una di carbonato sodico, fatta a caldo con una minima quantità di acqua, ed il miscuglio, portato in bagno-maria a 100°, si agita vivamente dall'esterno; in tal modo l'etere si fonde rapidamente e reagisce con l'idrossilamina. Infatti, alcuni minuti dopo, si separano dal liquido delle goccioline oleose, giallo-chiare, che, ben tosto, per il raffreddamento di esso sotto agitazione, si concretano in una massa mammillare gialla con una tinta rossa. Questa, separata dal liquido, oramai trascurabile, viene lavata su di un filtro con poca acqua, spremuta alla pompa e mantenuta quindi sopra acido solforico — possibilmente al riparo dalla luce — fino a completa secchezza. Si esaurisce allora con benzolo per spogiarla dell'etere eventualmente inalterato ed il residuo

(1) Be 19, I, 22 e Be 20, I, 151.

indisciolto, nuovamente seccato, si cristallizza dall'acetone secco bollente. Si ottiene così una sostanza perfettamente bianca, di splendore sericeo, che nemmeno per ripetute cristallizzazioni dall'acetone o per ripetuti trattamenti con alcool assoluto può aversi assolutamente scevra di residuo.

Delle esperienze poste al fine di averla in uno stato di assoluta purezza e soprattutto esente di residuo fisso, mostrarono che si raggiunge benissimo l'intento quando la si cristallizzi dall'acido cloridrico caldo, di discreta concentrazione; infatti la sostanza vi si scioglie completamente e ne cristallizza per il solo raffreddamento, mentre nelle acque madri rimane disciolta la totalità del sodio. Cosicché se la sostanza separata da queste si lava sopra un filtro con poca acqua, si ottiene perfettamente pura.

I) gr. 0,1928 di sostanza fornirono cmc. 16,3 di azoto, misurati a 22° ed a 763 mm.

Su 100 parti:

Trovato	Calcolato per le formule		
	$C_{12}H_{11}O_4N$	$C_{11}H_{14}O_4N_2$	$(C_6H_9O_3N)_n$
5,59	4,94	9,39	9,79

II) gr. 0,1925 di sostanza fornirono gr. 0,3523 di anidride carbonica e gr. 0,1224 di acqua.

III) gr. 0,1956 di sostanza fornirono gr. 0,3654 di anidride carbonica e gr. 0,1148 di acqua.

Su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per le formule	
	I	II	$C_{12}H_{12}O_4N_2$	$(C_6H_9O_3N)_n$
Carbonio:	49,91	50,09	52,31	50,31
Idrogeno:	7,06	6,52	6,04	6,36

Delle diverse formule immaginabili è da preferirsi evidentemente quella semplice  $C_6H_9O_3N$ , infatti:

IV) gr. 0,1872 di sostanza abbassarono di 0°,49 il punto di congelamento di gr. 10,503 di acido acetico glaciale, donde, coefficiente di abbassamento = 0,279.

Grandezza molecolare . . . . .	}	Trovata . . . . .	139
		Calcolata per $C_6H_9O_3N$ . . . . .	142

Allo stato di perfetta purezza il prodotto della reazione fra l'idrossilamina e l'etere dimetil-pirondicarbonico è una sostanza bianca formata da aghetti lucenti che contengono acqua di cristallizzazione. Il soggiorno sopra acido solforico nel vuoto è però sufficiente perchè questa vada perduta; la sostanza si trasforma allora in una massa granulare bianchissima, porosa, friabile. Questa si fonde a 164° colorandosi un poco e, immediatamente dopo la fusione, si decompone tumultuariamente lasciando un abbondante deposito

di carbone, il quale brucia però abbastanza bene. È solubile nell'acqua, nell'acetone, nell'acido cloridrico e nell'acido acetico, soprattutto a caldo; altri solventi non si cercarono per economia di sostanza. La soluzione acquosa ha debole reazione acida, sapore nettamente amaro, di base piridica; si colora in rosso sangue con una traccia di cloruro ferrico. Col nitrato di argento dà un precipitato bianco, voluminoso, insolubile in benzolo, alcool, acetone, etere, acido acetico, anche a caldo, solubilissimo in ammoniacca. Questo precipitato è abbastanza stabile alla luce diffusa e si fa maneggiare comodamente; alla luce diretta, invece, si colora rapidamente in violetto; riscaldato, si decompone tranquillamente senza prima fondere, e, calcinato in crogiuolo di porcellana, lascia una spugna di argento molto lucente.

Gr. 0,1965 di questo composto fornirono gr. 0,0746 di argento metallico.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8AgO_3N + 2aq$
Argento:	37,96	37,76

Se ne deduce che un solo atomo di idrogeno fu sostituito. La sostanza  $C_6H_9O_3N$  decolora il permanganato già a freddo, come l'originario etere, ed in soluzione acetica assorbe anche bromo.

Trattata a caldo con acido jodidrico, svolge, quasi sull'istante, joduro di etile.

Gr. 0,2500 di sostanza fornirono, alla determinazione dell'ossietile, col metodo di Zeisel, gr. 0,3902 di joduro di argento, corrispondente a gr. 0,0749 di ossietile.

Su 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_6H_8O_2N.OC_2H_5$
Ossietile:	29,96	31,46

Trattata con acido cloridrico, diluito o concentrato, non elimina idrosilamina nemmeno in tubi chiusi.

**Chimica fisica.** — *Sulla formazione di cristalli misti per sublimazione.* Nota di G. BRUNI e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (1).

Tutti i cristalli misti che furono fin qui studiati vennero ottenuti da miscele liquide, e cioè o da soluzioni delle due sostanze isomorfe in un terzo corpo che funzioni da solvente, oppure da miscele binarie contenenti soltanto i due componenti allo stato fuso. Sono soprattutto i fenomeni di equilibrio eterogeneo fra queste soluzioni liquide e le soluzioni solide che ne prendono origine, che furono l'oggetto principale delle ricerche fin qui eseguite.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Bologna.